



⑩

**Offenlegungsschrift 2 313 331**

⑪

Aktenzeichen: P 23 13 331.5

⑫

Anmeldetag: 17. März 1973

⑬

Offenlegungstag: 19. September 1974

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum:

—

⑯

Land:

—

⑰

Aktenzeichen:

—

⑲

Bezeichnung: Eisenhaltige Glimmerschuppenpigmente

⑳

Zusatz zu:

—

㉑

Ausscheidung aus:

—

㉒

Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Bernhard, Horst, Dr., 6101 Spachbrücken;  
Esselborn, Reiner, Dipl.-Chem. Dr., 6100 Darmstadt;  
Hesse, Reiner, Dipl.-Chem. Dr., 6101 Wixhausen;  
Rußmann, Horst, Dr., 6100 Darmstadt

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
D a r m s t a d t

14. März 1973

### Eisenhaltige Glimmerschuppenpigmente

Es ist bekannt, daß man Perlglanzpigmente erhält, wenn man Glimmerschuppen mit Titandioxid bzw. Zirkondioxid und/oder Eisenoxiden beschichtet. Solche Pigmente sind z. B. in den deutschen Patentschriften 1 467 468 und 1 959 998 beschrieben. Diese Pigmente sind jedoch nicht ausreichend lichtbeständig, so daß ihre Verwendung auf vielen Gebieten stark eingeschränkt ist. Auch im Hinblick auf die möglichen Farbvariationen befriedigen die bisher bekannten, eisenoxidhaltigen Glimmerschuppenpigmente noch nicht.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise sehr lichtechte und temperaturbeständige Glimmerschuppenpigmente mit zum Teil bisher nicht erreichbaren Farben erhält, wenn man die eisenhaltigen Schichten einheitlich in Form ganz bestimmter Modifikationen und definierter Strukturen von Eisen III-oxidhydroxiden oder von Magnetit oder von  $Fe_2O_3$  auf die Unterlagen aufbringt. Es war nicht vorherzusehen, daß sich auf diese Weise ganz neue Typen von Pigmenten und Perlglanzpigmenten herstellen lassen, die sich durch ausgeprägte Lichtechnik und eine erstaunliche Variationsbreite in der Farbnuancierung auszeichnen. Solche Pigmente sind bisher noch nicht hergestellt worden und ihre Eigenschaften lassen sich weder aus den bekannten Eigenschaften der Glimmerschuppen oder der mit Titandioxid und/oder Zirkondioxid beschichteten Glimmerschuppen noch aus denen der an sich bekannten Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxid-Modifikationen herleiten. Es war nicht vorhersehbar, daß sich aus dem Zusammenspiel zwischen Glimmerunterlage und Schichten solcher einheitlicher Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxid-Modifikationen in definierter Kristallform diese Vorteile

ergeben würden. Es ist grundsätzlich nicht vorherzusehen, welche Modifikation einer Verbindung sich bildet, wenn man sie auf einer anderen abscheidet. Der Einfluß der Unterlage prägt meist entscheidend die ausfallende Modifikation mit. Bezeichnend ist z. B. das Verhalten von Titan-dioxidaquaten auf Glimmer.  $TiO_2$  kommt in mehreren Modifikationen vor. Die Glimmerunterlage zwingt jedoch dem  $TiO_2$  die Anatas-Form auf, und zwar auch noch in Temperaturbereichen, in denen die Umwandlung in die Rutil-Form normalerweise längst erfolgt ist. Nur wenn es gelingt, den Einfluß der Glimmeroberfläche bei der Beschichtung mit  $TiO_2$  durch Mitfällen von z. B. Zinndioxid abzuschwächen, kann mit der Bildung von Rutil- $TiO_2$  gerechnet werden. Deshalb ist auch im System Eisenoxide bzw. Eisenoxidhydroxide auf Glimmer nicht vorhersehbar, welche Modifikation sich bilden wird, auch wenn man die Verfahren benutzt, die zur Erzeugung bestimmter Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxid-Modifikationen bekannt sind. Es war auch völlig unüberschaubar, ob diese bekannten Verfahren überhaupt zu einer geeigneten Beschichtung führen würden und wie die bei einer erfolgreichen Beschichtung entstehenden Schichten beschaffen sein würden.

Die Lichtechnheit der neuen Pigmente nach der Erfindung ist überraschend groß. Selbst die bisher als recht lichtstabil bekannten Pigmente auf Basis Glimmerschuppen/ $TiO_2$  bzw.  $ZrO_2$  können durch eine erfindungsgemäße Beschichtung in ihrer Lichtbeständigkeit noch wesentlich verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit eisenhaltige Pigmente auf Basis von gegebenenfalls mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  bzw. deren Hydraten beschichteten Glimmerschuppen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die eisenhaltigen Schichten jeweils einheitlich aus einer definierten Modifikation eines Eisen III-oxidhydroxids oder aus Magnetit bzw. den daraus nach dem Trocknen und/oder Glühen bei Temperaturen unterhalb von 1 100° C jeweils entstehenden  $Fe_2O_3$ -Modifikationen bestehen. Diese definierten Modifikationen sind vorzugsweise  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - $FeOOH$  oder Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) bzw. die daraus beim Glühen entstehenden Modifikationen von  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente durch Aufbringen einer eisenhaltigen Schicht auf gegebenenfalls mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  bzw. deren Hydraten beschichtete Glimmerschuppen, gegebenenfalls Aufbringen einer Deckschicht aus farblosen Metalloxiden, Abtrennen der beschichteten Teilchen, Waschen, Trocknen und gegebenenfalls Glühen, die darin bestehen, daß man zur Auffällung der eisenhaltigen Schicht zu einer wässerigen Suspension der gegebenenfalls beschichteten Glimmerschuppen bei konstanter Temperatur und konstantem pH-Wert eine wässrige Lösung eines Eisensalzes, vorzugsweise eines Eisen II-salzes, in Gegenwart eines Oxidationsmittels langsam zufließen läßt, wobei sich jeweils eine einheitliche, nur aus einer bestimmten Eisen III-oxidhydroxid-Modifikation oder aus Magnetit bestehende Schicht in definierter Struktur auf den in Suspension befindlichen Schuppen niederschlägt. Die Eisenoxidhydroxidmodifikationen sind  $\alpha$ - oder  $\beta$ -oder  $\gamma$ - $FeOOH$ .

Pigmente auf dieser Basis sind neu. Es werden zwar auch bei den bereits bekannten Pigmenten nach dem Glühen Schichten von  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  gebildet, jedoch zeigen diese Pigmente überraschenderweise ganz wesentliche Unterschiede im Vergleich zu den neuen Pigmenten, z. B. in bezug auf Lichtheit, Perlglanz, Interferenzfarbenbildung und Farbnuancierung. Das zeigt eindeutig, daß nicht allein die chemische Zusammensetzung des Überzuges für die Eigenschaften des Pigmentes verantwortlich ist, sondern daß überraschenderweise eine ganze Reihe weiterer Faktoren eine Rolle spielen, insbesondere der Aufbau und die Beschaffenheit der Schicht, die offensichtlich von den Eigenschaften der ursprünglich aufgefällten Schicht abhängen. Wesentlich ist offenbar, daß die ursprüngliche Auffällung eine einheitliche Schicht einer bestimmten Modifikation mit definierter Kristallform und definierter Struktur liefert. Diese bleibt dann auch im geglühten Pigment, also auch bei der Umwandlung der aufgefällten Schichten in  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  oder  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , erhalten und prägt jeweils in Abhängigkeit von ihrer Entstehung die verschiedenen Eigenschaften und Erscheinungsformen.

Es war bisher nicht bekannt, daß auf Glimmer  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH oder auch  $Fe_3O_4$  abgeschieden werden kann. Über die Pigmenteigenschaften der beschichteten Produkte und über die Beschaffenheit der Pigmente, die durch Überführung der  $\alpha$ -FeOOH-,  $\beta$ -FeOOH-,  $\gamma$ -FeOOH- oder  $Fe_3O_4$ -Schichten in eine  $Fe_2O_3$ -Schicht entstehen, konnten deshalb keine Voraussagen gemacht werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Falle des  $\alpha$ -FeOOH bzw. des daraus erhältlichen  $Fe_2O_3$  auf gegebenenfalls mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  beschichtetem Glimmer Schichten entstehen, die auch Interferenzfarben zeigen.

Bisher war auch noch kein Verfahren bekannt, eisenhaltige Schichten in größerer Menge auf Glimmer aufzufällen. In der deutschen Patentschrift 1 467 468 ist z. B. ausdrücklich erwähnt, daß ein Gehalt an Eisenoxid von über 30 % nur schwierig, ein solcher über 40 % praktisch nicht mehr zu erhalten ist. Ein Eisenoxidgehalt < 30 % reicht jedoch nicht aus, um die für kräftige Interferenzfarben und Perlglanz erforderlichen Schichtdicken zu erzielen. Überraschenderweise gelingt nun nach den erfindungsgemäßen Verfahren durch Auffällen von röntgenographisch reinen Schichten von z. B.  $\alpha$ -FeOOH- die Herstellung von Pigmenten mit Eisenoxid- bzw. Eisenoxidhydroxid-Schichten mit Dicken, die einem Gehalt an bis zu 90 Gew.-% Eisenoxid bzw. Eisenoxidhydroxid entsprechen. Damit sind erstmals gute Perlglanzpigmente zugänglich, die nur aus Glimmer und Eisenoxid bzw. einem Eisenoxidhydroxid bestehen.

Die neuen erfindungsgemäßen Pigmente können aus allen Pigmenten auf Basis von Glimmerschuppen hergestellt werden. So können als Ausgangsmaterial sowohl Glimmerschuppen selbst als auch solche eingesetzt werden, die noch mit gleichmäßigen Metalloxidschichten überzogen sind. Solche Pigmente sind im Handel und z. B. in der deutschen Patentschrift 2 009 566 beschrieben. Es handelt sich in der Regel um Glimmerschuppen mit einem Durchmesser von etwa 5 - 200 micron und einer Dicke zwischen 0,1 und 5 micron, vorzugsweise etwa 0,5 micron. Als Metallocidüberzüge werden wegen des vorteilhaften Brechungsindex haupt-

sächlich Titandioxid bzw. Titandioxidaquate und/oder Zirkondioxid bzw. Zirkondioxidaquate verwendet. Ein besonders häufig eingesetztes Pigment ist z. B. ein Glimmerschuppenpigment, bei dem Glimmerschuppen mit einem Durchmesser von etwa 5 - 50 micron und einer Dicke von etwa 0,5 micron gleichmäßig mit einer gegebenenfalls hydratisierten Titandioxidschicht beschichtet sind, wobei die Glimmeroberfläche etwa 5 - 300 mg  $TiO_2/m^2$  enthält. Diese bekannten Perlglanzpigmente besitzen je nach der Schichtdicke der aufgefällten  $TiO_2$ - und/oder  $ZrO_2$ -Schicht verschiedene Farben und stehen deshalb in verschiedenen Typen zur Verfügung. In der Regel handelt es sich um calcinierte Produkte, aber auch die ungeglühten Pigmente können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Grundsätzlich können natürlich aber auch alle anderen Pigmente auf Basis von beschichteten Glimmerschuppen, insbesondere auch solche mit anderen Schichtdicken an  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$ , eingesetzt werden. Gerade die Titandioxidschichten können, insbesondere im Vergleich zu den Handelsprodukten, wesentlich verringert werden. Ferner können, sofern bestimmte Effekte erzielt werden sollen, grundsätzlich als zu überziehendes Ausgangsmaterial auch alle Perlglanzpigmente verwendet werden, die in den auf den Glimmerschuppen befindlichen Schichten weitere Zusätze färbender Metallocide enthalten, z. B. solche von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom oder Vanadin. Gegebenenfalls können diese Schichten zusätzlich auch noch nicht-färbende Metallocide wie Aluminiumoxid oder Antimonoxid enthalten. Auch diese Pigmente sind bekannt und zum Beispiel in den deutschen Patentschriften 1 467 468 und 1 959 998 beschrieben.

Die Belegung dieser Ausgangsmaterialien erfolgt so, daß der sich bildende Niederschlag sofort und quantitativ aufgefällt wird. Dazu ist es wesentlich, daß ein Überschuß von Metallionen in der Suspension vermieden wird. Es darf also pro Zeiteinheit nur eine solche Menge zur Umsetzung zugeführt werden, die als schwerlösliche Eisenverbindung von der zu beschichtenden Oberfläche pro Zeiteinheit aufgenommen werden kann. Nur wenn verhindert wird, daß in der Suspension ausgefällte Teilchen, die nicht

auf der Pigmentoberfläche gebunden sind, vorhanden sind, erhält man homogene Schichten von gleicher und einheitlicher Schichtdicke, die für Pigmente mit hoher Leuchtkraft und gutem Perlglanz unerlässlich sind. Nähere Einzelheiten zur Durchführung der Fällung zur Erzielung solcher Schichten finden sich z. B. in der deutschen Patentschrift 2 009 566 sowie in der deutschen Patentanmeldung 22 44 298.

Erfindungsgemäß erfolgt die Belegung des Ausgangsmaterials so, daß einheitliche glatte Schichten ganz bestimmter Modifikationen bzw. definierter Kristallformen entstehen. Der Nachweis und die Überprüfung erfolgt röntgenographisch. Als Eisenoxidhydroxide bzw. Eisenoxide kommen hier vor allem  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -FeOOH sowie Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) in Frage.

Besondere Vorteile weist das  $\alpha$ -FeOOH auf, das sowohl auf Glimmer als auch auf mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  überzogenem Glimmer in glatten Schichten mit Interferenzfarben aufzieht. Auch zeichnen sich die Pigmente auf der Basis Glimmer/ $\alpha$ -FeOOH durch eine außergewöhnliche Lichtechnik aus. Bei einer geringen Schichtdicke an  $\alpha$ -FeOOH entstehen rehbraune Pulver, die im auffallenden Licht einen durch die Eigenfarbe des Pigmentes überlagerten Silberton zeigen; mit steigender Schichtdicke entstehen rotbraune Pulver, und die Interferenzfarben durchlaufen das bekannte Spektrum von gelb über rot, blau, grün in Richtung Farben höherer Ordnung.

Beim Glühen zwischen 400 und 1 100° C geht das  $\alpha$ -Eisen-oxidhydroxid in  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  über, das in diesem Falle ebenfalls glatte Schichten mit Interferenzfarben bildet und lichtechnisch und temperaturstabil ist.

Die geglühten Produkte sind Glimmer/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ -Pigmente mit unterschiedlicher Pulverfarbe. Bei einem Gehalt bis zu etwa 25 %  $Fe_2O_3$  sind sie orangebraun und zeigen im auffallenden Licht einen durch die Eigenfarbe des Pigmentes überlagerten Silberton. Bei höherer Schichtdicke erhält man violettrote Pulver und die Interferenzfarben durchlaufen das bekannte Spektrum.

Gleichfalls sehr interessante Eigenschaften weist das  $\gamma$ -FeOOH in diesem Zusammenhang auf. Es bildet in dünner Schicht auf Glimmer tief orangefarbene, mäßig glatte Schichten ohne Interferenzfarben. Beim Entwässern bei Temperaturen bis zu etwa 350° C geht dieses Eisenoxidhydroxid in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über, das dunkelbraune Schichten und ebenfalls weder Interferenz noch Perlglanz zeigt. Beim Glühen bei Temperaturen zwischen etwa 400 und 1 100° C, vorzugsweise 600 - 1 000° C, geht dagegen auch dieses Eisenoxidhydroxid in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über, das aber in diesem Falle orangefarbene Schichten zeigt.

Ferner kommt auch noch  $\beta$ -FeOOH in Betracht, das einen leuchtenden, orangegelben Farbton besitzt. Es geht beim Glühen in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder auch deren Gemische über, die eine goldgelbe Farbe besitzen.

Gute Ergebnisse lassen sich ebenfalls mit einem Überzug an Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) erzeugen, wobei schwarze und entsprechend der Kristallform von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rauhe Schichten ohne Perlglanz entstehen. Sie sind bis etwa 200° C stabil. Beim Erhitzen an der Luft auf Temperaturen zwischen 300 und 1 100° C, vorzugsweise 600 - 1000° C, bildet sich aus Magnetit ebenfalls  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in diesem Fall in einer rotbraunen Schicht anfällt, die entsprechend der Grundschicht aus Magnetit keine glatte Oberfläche zeigt. Sie ist temperaturstabil, weist jedoch keine Interferenzfarben und damit auch keinen Perlglanz auf.

Wird anstelle von Glimmer ein mit TiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub> beschichtetes Glimmerpigment eingesetzt, das im auffallenden Licht bereits Interferenzfarben zeigt, so beobachtet man beim Beschichten mit  $\alpha$ -FeOOH mit zunehmender Schichtdicke eine weitere Verschiebung der Interferenzfarben in Richtung Farben höherer Ordnung. Bei geringer Schichtdicke an  $\alpha$ -FeOOH sind solche Pulver beige bis fleischfarben, bei zunehmender Schichtdicke bekommen sie eine braune Farbe. Glüht man solche Pigmente

bei Temperaturen über  $400^{\circ}\text{C}$  (bis etwa  $1100^{\circ}\text{C}$ ), so geht die  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Schicht in eine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht über. Die entstehenden Pigmente zeigen im auffallenden Licht ebenfalls kräftige Interferenzfarben. Die Farbtöne sind jedoch gegenüber den Ausgangsmaterialien geringfügig verschoben. Die Verschiebung hängt sowohl von den Glühbedingungen (Zeit und Temperatur) als auch von der Unterlage ab. Bleibt die Schichtdicke der Unterlage beim Glühen erhalten, verschieben sich die Farben in Richtung höherer Ordnung. Kann die Unterlage beim Glühen schrumpfen oder verändert sich der Brechungsindex der Unterlage beim Glühen, so kann auch eine Verschiebung der Interferenzfarben im umgekehrten Sinne erfolgen. Beide Effekte können sich auch kompensieren. Die geglühten Pigmente zeigen in der Pulverfarbe verschiedene Nuancen eines warmen Rotbraun.

Beschichtet man ein  $\text{TiO}_2$ - und/oder  $\text{ZrO}_2$ -Glimmerschuppenpigment mit  $\gamma\text{-FeOOH}$ , so verschiebt sich auch hier die Interferenzfarbe. Geht man z. B. von einem blau reflektierenden Glimmer/ $\text{TiO}_2$ -Pigment aus, so erzielt man einen Goldolivton. Bei geringerer Schichtdicke an  $\gamma\text{-FeOOH}$  sind die Pigmente beige bis fleischfarben, bei zunehmender Schichtdicke bekommen sie eine schokoladenbraune Farbe.

Glüht man solche Pigmente bei Temperaturen zwischen  $400$  und  $1100^{\circ}\text{C}$ , so geht die  $\gamma\text{-FeOOH}$ -Schicht in eine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht über. Die entstehenden Pigmente zeigen im auffallenden Licht ebenfalls kräftige Interferenzfarben, wobei die Farbtöne gegenüber den Ausgangsmaterialien etwas verschoben sind. So zeigt beispielsweise ein zuvor olivgrünes Pigment nach dem Glühen einen deutlichen goldgelben Schimmer. Die geglühten Pulver sind bei geringer Schichtdicke fleischfarben, bei größerer Schichtdicke rotbraun.

Entwässert man die mit  $\gamma\text{-FeOOH}$  beschichteten Pigmente durch Erhitzen bei Temperaturen unterhalb von  $350^{\circ}\text{C}$ , so geht die  $\gamma\text{-FeOOH}$ -Schicht in eine  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht über. Die entstehenden Pigmente zeigen im auffallenden Licht kräftige Interferenzfarben, wobei die Farbtöne gegenüber den Ausgangsmaterialien

kaum verschoben, zum Teil jedoch intensiver sind.

Beschichtet man  $TiO_2$ - und/oder  $ZrO_2$ -Glimmerschuppenpigmente mit Magnetit, so wird bei geringer Schichtdicke die Interferenzfarbe des Ausgangsmaterials verstrkrt und das ursprünglich silberweie Pulver erlangt selbst die Interferenzfarbe. Mit zunehmender Schichtdicke erhalten die Pigmente eine schwarze Farbe und verlieren den Glanz; der Interferenzfarbton bleibt jedoch prinzipiell erhalten.

Die aus den verschiedenen Primrmodifikationen durch Glühen erhältlichen  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ - oder  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Schichten weisen unterschiedliche Farben auf, weil die bei der Fällung erhaltene Gestalt der auf der Unterlage aufgefllten Teilchen auch beim Glühen im wesentlichen erhalten bleibt. Sie bestimmt neben der Modifikation die Farbe des Endproduktes. Daraus ergibt sich eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten der erzielbaren Farbtöne.

Die grundsätzlichen Bedingungen für die Fällung der verschiedenen Eisenoxidhydroxid- bzw. Eisenoxidmodifikationen sind in der Literatur beschrieben. So finden sich z. B. ausführliche Angaben zur Durchführung der Reaktionen im Journal für praktische Chemie, 4. Reihe, Band 13, Seiten 163 - 176 (1961) sowie in Farbe und Lack, Band 69, Seiten 814 - 819 (1963). Es ist bekannt, daß für die Bildung der einzelnen Verbindungen und Modifikationen mehrere Faktoren, die ineinander greifen, maßgeblich sind. Hierher gehören in erster Linie das Reaktionsmedium, sein pH-Wert, die Temperatur und in vielen Fällen auch die Stärke der Sauerstoffzufuhr. Generell lässt sich aber sagen, daß die Bildung von  $\alpha$ -FeOOH aus Fe II-salzlösungen durch höhere Temperaturen und niedrigere pH-Werte, die von  $\gamma$ -FeOOH durch niedrigere Temperaturen und höhere pH-Werte begünstigt ist. Die Bildung von Magnetit aus Eisen II-salzlösungen, insbesondere  $FeSO_4$ -Lösungen, wird durch höhere Temperatur und relativ hohen pH-Wert erreicht.

In Gegenwart von Luft als Oxidationsmittel hat sich für die Bildung von  $\alpha$ -FeOOH ein Temperaturbereich von 25 - 100<sup>o</sup> C,

vorzugsweise 50 - 80°, und ein pH-Wert-Bereich von 4 - 8, vorzugsweise 5,5 - 7,0, als günstig erwiesen. Zur Ausfällung von  $\gamma$ -FeOOH arbeitet man dagegen zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 0 und 50, vorzugsweise 15 - 40° C und bei pH-Werten zwischen 5 und 11, vorzugsweise 6 - 9.  $\beta$ -FeOOH schließlich fällt am günstigsten aus Fe III-salzlösungen bei Temperaturen oberhalb von etwa 75° C aus, jedoch unter Verwendung von Harnstoff oder Acetamid als Fällungsmittel. Zweckmäßig wird mit einem Überschuß von etwa 100 - 400 % an Harnstoff gearbeitet. Für die Bildung von Magnetit liegen die möglichen Temperaturbereiche zwischen 0 und 100° C, vorzugsweise 50 - 100°, und die pH-Werte über 7, vorzugsweise etwa zwischen 8 und 11.

Die optimalen Reaktionsbedingungen, die zur Bildung einheitlicher Schichten jeweils einer bestimmten Modifikation führen, können durch Routineuntersuchungen leicht gefunden werden. Sie variieren aber etwas, wie bereits ausgeführt, und zwar häufig zusätzlich auch noch in Abhängigkeit von anderen Reaktionsbedingungen wie Konzentration der zugesetzten Lösungen, Zuflussgeschwindigkeit, Rührgeschwindigkeit und Art des verwendeten Oxidationsmittels. Es muß also jeweils eine Abstimmung im Hinblick auf die gewählten Reaktionsbedingungen erfolgen.

Bei der Ausfällung der Eisenoxidhydroxide wird zweckmäßig Luft als Oxidationsmittel angewendet. Im Falle der Ausfällung von Magnetit arbeitet man meist besser nicht mit Luft als Oxidationsmittel, um ein Weiteroxidieren des  $Fe_3O_4$  zu  $Fe_2O_3$  auszuschließen. Vielmehr wird zweckmäßig aus Eisen II-salzlösungen unter Luftaus- schluß im Beisein eines Oxidationsmittels, vorzugsweise eines Nitrats (z.B. Ammonium-, Natrium- oder Kaliumnitrat) oder auch eines Chlorats quantitativ  $Fe_3O_4$  als Magnetit gebildet. Die Oxidation bleibt unter diesen Bedingungen auf dieser Oxidationsstufe stehen, wenn der pH-Wert über 7 liegt. Das Oxidationsmittel soll möglichst in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden, wobei für 12 Mole Eisen II-Ionen bei Verwendung eines Nitrats 1 Mol Oxidationsmittel erforderlich ist. Es ist aber auch in der Literatur beschrieben worden, daß selbst bei einem Überschuß

an Oxidationsmittel, insbesondere bei Nitraten, keine Weiter-oxidation erfolgt. Die Reaktionsbedingungen können also auch in dieser Beziehung in weiten Bereichen variiert werden. Wesentlich ist jeweils lediglich, daß die gewünschte Modifikation einheitlich aufgefällt wird.

Es hat sich ferner als wesentlich erwiesen, die Beschichtung des Ausgangsmaterials so vorzunehmen, daß die Überzüge aus Lösungen von Eisen II-salzen ausgefällt werden. Mit Eisen III-Ionen erhält man in der Regel  $\text{Fe(OH)}_3$ -Gele, die zu Agglomerationen und Nebenhydrolyse führen. Lediglich bei der Fällung von  $\beta\text{-FeOOH}$  wird normalerweise mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen oder anderen Lösungen von Eisen III-salzen gearbeitet.

Die Fällung der erfindungsgemäß aufzubringenden eisenhaltigen Schichten erfolgt in der Regel so, daß das Ausgangsmaterial, also die gegebenenfalls beschichteten Glimmerschuppen, mit Wasser zu einer Suspension angeschlämmt wird. Der pH-Wert dieser Suspension wird durch Zugabe von Mineralsäure, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oder von Basen, z. B.  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$ , auf den für die Fällung erwünschten pH-Wert eingestellt. Unter ständigem Rühren wird zu dieser Suspension bei der gewünschten Temperatur, die vorzugsweise jeweils während des gesamten Belegungsvorgangs beibehalten wird, eine wässrige Lösung eines Eisen-salzes zudosiert. Die Fällung erfolgt unter Bedingungen, die die Ausbildung einer gleichmäßigen und zusammenhängenden Schicht ermöglichen. Das gelingt z. B. besonders gut, wenn man von Lösungen von Eisen II-salzen ausgeht, insbesondere von Eisen II-sulfat. Geeignet sind aber auch Ammonium-Eisen II-sulfate oder Eisen II-halogenide. Die Konzentration der Eisensalzlösungen liegt normalerweise etwa zwischen 5 und 500 g/l, vorzugsweise bei etwa 10 - 300 g/l. Der pH-Wert soll während der Fällung möglichst konstant beibehalten werden. Deshalb ist gegebenenfalls während der Reaktion durch Zugabe von Alkali oder Säure der gewünschte pH-Wert einzuregulieren. In manchen Fällen ist es auch zweckmäßig, die Fällung in Gegenwart von Puffersalzen vorzunehmen. Solche Puffersysteme sind z. B. Borat-, Acetat-,

Ammoniak-Ammoniumchlorid- und/oder Glykokollpuffer bekannter Zusammensetzung. Sie können entweder in der Pigmentsuspension vorgelegt oder auch mit der Fäll-Lösung zugeführt werden.

Durch Variation der Beschichtungsgeschwindigkeiten und der Konzentrationen kann zum Teil auch, besonders bei der Auffällung des Magnetits, die Körnung des Überzuges verändert werden, was sich dann auch auf die Farbe auswirken kann.

Bei der Ausfällung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH wird gleichzeitig ein kräftiger Luftstrom eingeleitet, um die Oxidation zu der gewünschten Oxidationsstufe zu erreichen. Im Falle der Beschichtung mit Magnetit wird dagegen zweckmäßig unter Stickstoff oder einem anderen Inertgas gearbeitet, um die gewünschte Oxidationsstufe nicht zu überschreiten, sondern gezielt durch das in stöchiometrischen Mengen zugesetzte Oxidationsmittel zu erreichen.

Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, vor der Belegung des Ausgangsmaterials ein vorzugsweise nicht-ionisches Netzmittel zuzusetzen. Geeignet sind z. B. Netzmittel auf der Basis von Polyalkylenglykolen, Polyoxyäthylenfettalkoholäthern, Polyoxyäthylenfettsäureestern, Alkylphenolpolyglykoläthern und Hydroxyalkylcellulosen, z. B. Hydroxypropylcellulose. Die Netzmittel werden in der Regel in Mengen zwischen 0,01 und 10 % zugesetzt, bezogen auf die Suspension des verwendeten Ausgangsmaterials. Die unter Verwendung dieser Netzmittel erhaltenen Pigmente zeichnen sich durch einen besonders guten Glanz und wiederum erhöhte Farbkraft aus.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, zusätzlich eine Deckschicht auf den neuen Pigmenten vorzusehen. Zweckmäßig wird man hierfür in bekannter Weise Schichten farbloser Oxide wählen, z. B. Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Antimonoxid, Zinkoxid oder Zinnoxid. Eine solche Deckschicht kann nach den üblichen Methoden auf bereits getrocknete oder auch calcinierte Pigmente

aufgebracht werden oder auch noch einfacher vor der Abtrennung der Pigmente aus der Fällösung. Im allgemeinen ist die Deckschicht dünner als die erfindungsgemäß aufgebrachten Schichten. Insbesondere sollte eine  $TiO_2$ -Schicht nicht dicker als etwa 15 nm sein, um die Lichtechtheit der neuen Pigmente nicht zu beeinträchtigen. Eine Schicht aus Aluminiumoxidhydrat oder  $Al_2O_3$  bewirkt meist eine zusätzliche Stabilisierung, und zwar sowohl in bezug auf mechanische Eigenschaften als auch im Hinblick auf Lichtbeständigkeit. Die Schichtdicke ist hier nicht besonders kritisch, da Aluminiumoxidhydrate und -oxide einen verhältnismäßig niedrigen Brechungsindex besitzen. Die Methoden zur Aufbringung solcher Schichten sind bekannt und z. B. in der deutschen Offenlegungsschrift 1 467 468 beschrieben. In den meisten Fällen empfiehlt sich eine übliche Calcinierung nach der Aufbringung der Deckschicht.

Die beschichteten Glimmerschuppen werden normalerweise aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Gewünschtenfalls kann sich dann noch ein Glühen (10 Minuten bis etwa 4 Stunden) bei Temperaturen bis zu etwa 1 100° C anschließen. Vorzugsweise liegen die Glühtemperaturen etwa zwischen 600 und 1 000° C.

Die eisenhaltigen Schichten können je nach der gewünschten Farbe Dicken bis zu etwa 500 nm, vorzugsweise 0,1 nm bis 250 nm aufweisen. Die Belegung wird jeweils bei Erreichen des gewünschten Farbtones abgebrochen. Falls als Ausgangsmaterial Perlglanzpigmente verwendet wurden und eisenhaltige Schichten aufgefällt werden, die keine Interferenzfarben erzeugen, nimmt natürlich mit Zunehmen der Schichtdicke der Perlglanz langsam ab. Hier ist also eine weitere Variationsmöglichkeit gegeben. Die Schichtdicken werden durch ein etwa nachfolgendes Glühen meist geringfügig verändert.

Die neuen Pigmente können etwa bis zu 90 Gew.-% Eisenoxidhydroxide bzw. Eisenoxide enthalten. Für die meisten Anwendungsgebiete sind Gehalte bis zu etwa 65 % bevorzugt. Damit ist es erstmalig gelungen, Schichtpigmente mit glatten, gleichmäßigen und haftenden Schichten mit einem so hohen Eisengehalt herzustellen. Das ist umso erstaunlicher, als nach den bisherigen Verfahren

eine Abscheidung von mehr als 30 oder 40 % an Eisenoxiden in der Praxis auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt. Die Belegung mit den Eisenoxiden und Eisenoxidhydroxiden nach der Erfindung gestattet jedoch nunmehr auch die Herstellung von Pigmenten mit extrem hohen Eisengehalten.

Die neuen Pigmente stellen eine wesentliche Bereicherung der Technik dar. Hiermit ist erstmalig eine ganze Palette von eisenhaltigen Pigmenten verfügbar, die sich durch Lichtechnik und Lichtbeständigkeit und durch eine Vielfalt von Farben und Farbnuancierungen auszeichnet. Außerdem lassen sich durch die Art und Gestalt der Unterlage auch die anwendungstechnischen Eigenschaften steuern.

Bei der Verwendung von mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  beschichteten Glimmerschuppen als Ausgangsmaterial erhält man Perlglanzpigmente in einer bisher unübertroffenen Nuancierung bei gleichzeitiger Lichtbeständigkeit. Werden unbeschichtete Glimmerschuppen belegt, erhält man Pigmente mit ausgeprägtem lasierenden Charakter. Zugleich besteht nach der Erfindung die Möglichkeit, eine bestimmte Farbe von Eisenpigmenten in einer bestimmten Korngröße herzustellen. Während bei den herkömmlichen Eisenoxidpigmenten die Pigmentfarbe an eine bestimmte Kristallgröße gekoppelt ist, ist es bei den erfindungsgemäßen Pigmenten durch die Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Unterlage, nämlich der Glimmerschuppen, möglich, die Form der Teilchen weitgehend unabhängig von der Farbe zu variieren.

Die Pigmente nach der Erfindung, die eine Schicht von  $\alpha$ -FeOOH auf Glimmer besitzen, zeigen im geglühten und ungeglühten Zustand bei Schichtdicken  $> 50$  nm hervorragende Interferenzfarben. Sie sind deshalb ausgezeichnete Perlglanzpigmente mit z. T. Metallcharakter und sind äußerst lichtecht. Sie können deshalb vornehmlich, aber nicht ausschließlich in Kunststoffen, Lacken, insbesondere Autolacken, verwendet werden, ferner in der Kosmetik und als Bronzeersatz. Erfindungsgemäße Pigmente, die auf mit  $TiO_2$  überzogenen Glimmerschuppen Schichten von  $\alpha$ -FeOOH besitzen, sind im geglühten und ungeglühten Zustand Perlglanzpigmente mit

gelber bis rötlichbrauner Pulverfarbe und ausgezeichnetem Glanz. Sie sind lichtechter als das zugrunde liegende Glimmer/TiO<sub>2</sub>-Pigment. Sie eignen sich vornehmlich zu einer Verwendung in Kunststoffen, Lacken und in der Kosmetik. Die mit Schichten von  $\gamma$ -FeOOH auf Glimmer erzielbaren Pigmente sind im geglühten und ungeglühten Zustand lasierende Pigmente ohne Perlglanz mit orange bis tiefbraunen Farbtönen. Sie können für alle Gebiete eingesetzt werden, für die bisher Eisenoxidpigmente in der gewünschten Farbe verwendet werden sind. Erfindungsgemäße Pigmente, die  $\gamma$ -FeOOH auf mit TiO<sub>2</sub> beschichteten Glimmerschuppenpigmenten besitzen, sind im geglühten und ungeglühten Zustand Perlglanzpigmente, die verschiedene Interferenzfarben ausweisen und eine beige bis dunkelbraune Pulverfarbe besitzen. Sie finden hauptsächlich in der Kunststoffindustrie und in der Kosmetik Anwendung. Das durch Auffällen von Magnetit auf Glimmer erhaltene ungeglühte Pigment ist schwarzfarbig und ist aufgrund seiner Korngröße vielfältiger einsetzbar als die bisherigen schwarzen Eisenpigmente. Im geglühten Zustand ist dieses Pigment ein dunkelbraunes bzw. rotbraunes, lasierendes Pulver. Es kann auf allen Gebieten wie die bisher verwendeten Eisenoxidpigmente mit diesen Farben eingesetzt werden. Die Pigmente, die Magnetit auf mit TiO<sub>2</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub> überzogenen Glimmerschuppen aufweisen, sind im ungeglühten Zustand Perlglanzpigmente mit sehr kräftigen Interferenzfarben bei grauer bis schwarzer, im Interferenzfarbton schimmernder Pulverfarbe. Nach dem Glühen liefert dieses Pigment Perlglanzpigmente mit beige bis ziegelroter Pulverfarbe. Einsatzmöglichkeiten bestehen

in Kunststoffen, in Lacken und in der Kosmetik. Die Interferenzfarben des als Ausgangsmaterial verwendeten Perlglanzpigmentes werden durch die aufgefallte schwarze Schicht von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verstärkt, so daß ein noch leuchtenderes Farbenspiel erzeugt wird, insbesondere bei Verwendung relativ dünner Schichten an Magnetit. Durch die Auffällung des Magnetits auf die durch die Glimmerschuppen vorgegebene Struktur der Unterlage wird außerdem eine Orientierung der Magnetit-Kristalle beim Auffällen erreicht. Man erhält also magnetische Pigmente mit Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Orientierung in einem magnetischen Feld. Solche Pigmente können, z. B. eingebettet in Kunststoffe, als

Haushaltsmagnete oder auch als Speichermagnete (z. B. Tonträger) Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente auf Basis von unbeschichteten Glimmerplättchen sind auch hervorragende Rostschutzmittel. Rostschutzmittel auf Eisenoxidbasis besitzen besondere Wirksamkeit, wenn sie plättchenförmige Teilchen aufweisen, da dann der Diffusionsweg für den Luftsauerstoff am längsten ist, um von der Oberfläche zur zu schützenden Unterlage zu diffundieren. Hier liegt ein weiterer wesentlicher Vorteil, der durch die erfindungsgemäße Veränderung der Gestalt der Eisenoxidpigmente erreicht wird.

Alle Pigmente nach der Erfindung können wie die bisher bekannten Pigmente verwendet werden. Besonders geeignet sind sie dort, wo Lichtecktheit erforderlich ist (z. B. Autolacke) oder in der Kosmetik, wo bestimmte und sehr differenzierte Farbnuancierungen erwünscht sind. Die Konzentrationen in entsprechenden Zubereitungen liegen zwischen 0,1 und 80 %, je nach dem vorgesehenen Anwendungsgebiet.

In der Kosmetik werden Perlglanzpigmente in der Regel in Mengen zwischen etwa 0,1 und 80 % zugesetzt. Zubereitungsformen sind z. B. Puder, Salben, Emulsionen und Fettstifte, z. B. Lidschattenstifte (Pigmentgehalt etwa 5 - 15 %), Lidschatten-Puderkomplexe (Pigmentgehalt etwa 20 - 70 %), flüssige Zubereitungen für Lidschatten und Lidstrich (Pigmentgehalt etwa 7 - 15 %), Lippenstifte (Pigmentgehalt etwa 10 - 20 %), Lippen-Glanzcreme zum Aufpinseln (Pigmentgehalt etwa 10 - 15 %), Make-up in Stiftform (Pigmentgehalt etwa 15 - 25 %), Make-up-Puderkomplexe (Pigmentgehalt etwa 10 - 50 %), Make-up-Emulsionen (Pigmentgehalt etwa 5 - 10 %), Make-up-Fettgel (Pigmentgehalt etwa 1 - 5 %), Lichtschutzemulsionen und Bräunungs-Emulsionen (Pigmentgehalt etwa 5 - 10 %), Schaumbadkonzentrate mit Farbglanz (Pigmentgehalt etwa 0,1 - 2 %), Hautpflege-Lotionen (Pigmentgehalt etwa 0,1 - 2 %). Der Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmente bei der Anwendung in der Kosmetik besteht

darin, daß ein hervorragender Farbglanz erzeugt wird, wie er für viele dekorative Kosmetika erwünscht ist. Des weiteren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente durch ihre einfache Anwendung als Masterbatches aus, da hier in einer Substanz Farb- und Glanzkomponenten vereinigt sind, die sonst den getrennten Einsatz von Farb- und Glanzpigmenten erfordern würden. Da die Farbstoffe durch die Art ihrer Herstellung naturgemäß sehr fein verteilt sind, entfällt bei ihrer Einarbeitung der sonst übliche Umweg über eine maschinelle Anteigung. Ferner gelingt es mit den erfindungsgemäßen Pigmenten auf leichte Art, changierende Farbeffekte in den Einarbeitungsprodukten zu erzielen. Schließlich muß die einfache und zweckmäßige Kombination der neuen Pigmente mit den gebräuchlichsten synthetischen Perlglanzpigmenten auf der Basis von Glimmer/Titandioxid, Wismutoxidchlorid oder Guanin hervorgehoben werden. Durch bloßes Mischen und Verschneiden der pulvriegen neuen Pigmente mit den bekannten Perlglanzpulvern können Farbe und Glanz in jeder gewünschten, den Erfordernissen der Mode angepaßten Weise variiert werden. Die durch die vorliegende Erfindung erhältlichen Pigmente stellen durch die erstmals durch Perlglanzpigmente erzielbaren beigen oder braunen Hauttöne mit den verschiedensten Interferenzfarben eine Bereicherung der Technik dar. Das bisher erhältliche Spektrum an Brauntönen war äußerst beschränkt.

Beispiel 1

a) 15 kg Kaliglimmer mit einem Durchmesser von etwa 10 - 40  $\mu$  und einer Dicke von etwa 0,5  $\mu$  (spezifische Oberfläche etwa 3,5  $m^2/g$ , bestimmt aus der adsorbierbaren Menge an Stickstoff) werden in 600 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird unter Röhren auf 75° C erhitzt und durch Zugabe von  $H_2SO_4$  oder  $NH_3$  wird ein pH-Wert von 6,0 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 90 kg  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  und 900 ml konzentrierte Schwefelsäure in 300 l Wasser langsam zudosiert, wobei gleichzeitig unter Röhren Luft eingeleitet wird. Der pH-Wert wird dabei durch Zugabe von  $NH_3$  konstant bei pH 6,0 gehalten. Das ausgefällte  $\alpha$ -FeOOH scheidet sich als glatter Überzug auf den Glimmerschuppen ab. Das erhaltene Produkt zeigt zunächst die gelbe Farbe des aufgefällten Eisenoxidhydroxids, gewinnt jedoch mit steigendem Eisenoxidhydroxidgehalt einen kräftigen Perlglanz, wobei die Farbe des Pulvers und die Farbe des im Glanzwinkel reflektierten Lichtes von der Schichtdicke der Eisenoxidhydroxidbelegung abhängen. Die Farbe des im Glanzwinkel reflektierten Lichtes durchläuft die charakteristische Reihe der Interferenzfarben, modifiziert durch die Eigenfarbe des aufgefällten Eisenoxidhydroxids; die Pulverfarbe des Pigmentes durchläuft verschiedene Nuancen von einem rötlichen Gelb bis zu einem dunklen Rotbraun.

Die Belegung kann bei jeder beliebigen Eisenoxidhydroxidmenge abgebrochen werden. Das Pigment wird dann absitzen gelassen, abfiltriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und bei etwa 130° C getrocknet. Das so gewonnene Pigment besitzt eine ausgezeichnete Lichtechtheit.

b) Die nach Beispiel 1 a) hergestellten Pigmente werden 30 Minuten bei 900° C geglüht. Dabei geht das  $\alpha$ -FeOOH in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über und die Farbe verändert sich geringfügig. Außerdem verändert sich dabei auch etwas die im Glanzwinkel beobachtbare Interferenzfarbe, und zwar in Richtung einer Interferenzfarbe höherer Ordnung. Das erhaltene Pigment zeichnet sich ebenfalls durch hervorragende Lichtechtheit und chemische Stabilität aus.

Tabelle I gibt eine Übersicht über den Zusammenhang von Eisenoxidhydroxid- bzw. Eisenoxidmenge, Pulverfarbe und Interferenzfarbe für das ungeglühte und das geglühte Pigment.

Tabelle I

Verbrauch FeSO <sub>4</sub> - Lösung in l	α-FeOOH %	Pigment getrocknet			Pigment gebrannt		
		Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	
25	13,7	silber	orange	12,6	silber	orange	
100	38,9	rötlich- gold	braun	36,5	rötlich- gold	braun	
175	52,7	orange- rot	rot	50,2	rot	violett- rot	
225	58,9	rot- violett	rot- violett	56,4	violett	rot- violett	
250	61,4		braun- violett- rot	59,1	grün	braun- violett- rot	

Beispiel 2

a) 15 kg Kaliglimmer mit einem Durchmesser von 10 - 40  $\mu$  und einer mittleren Dicke von etwa 0,5  $\mu$  (spezifische Oberfläche etwa  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) werden in 600 l Wasser suspendiert. Nachdem durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NH}_3$  ein pH-Wert von 7,5 eingestellt worden ist, werden bei Raumtemperatur (etwa 20° C) 125 l einer Lösung von 90 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  und 900 ml konzentrierte Schwefelsäure in 300 l Wasser langsam zudosiert, wobei gleichzeitig Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Durch Zudosieren von  $\text{NH}_3$  wird der pH-Wert konstant bei 7,5 gehalten. Das dabei ausgefällte  $\gamma$ -FeOOH lagert sich quantitativ auf den Glimmerteilchen ab und führt zur Bildung eines orange gefärbten Pigmentes ohne Perlglanz. Die Farbe des Pigmentpulvers vertieft sich mit zunehmendem Gehalt an Eisenoxidhydroxid, ohne daß sich der Farbton wesentlich verändert. Das Endprodukt enthält 44,2 %  $\gamma$ -FeOOH und ist tieforange gefärbt.

409838/0936

b) Das nach Beispiel 2 a) erhaltene Pigment wird 30 Minuten bei etwa  $300^{\circ}\text{C}$  geäugt. Man erhält ein kaffeebraunes Pigment ohne Perlglanz, das 41,7 Gew.-%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  enthält.

c) Das nach Beispiel 2 a) oder 2 b) erhaltene Pigment wird 1 Stunde bei  $950^{\circ}\text{C}$  geäugt. Man erhält ein Pigment mit orangeroter Farbe ohne Perlglanz, das 41,7 Gew.-%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  enthält.

### Beispiel 3

a) 15 kg Kaliglimmer entsprechend Beispiel 2 a) werden in 600 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf  $75^{\circ}\text{C}$  erhitzt und durch Zugabe von NaOH (10 %ig) auf einen pH-Wert von 9,5 gebracht. Dann werden 7,5 kg  $\text{KNO}_3$  zugegeben, anschließend werden 125 l einer Lösung von 90 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 900 ml Schwefelsäure (konzentriert) in 300 l Wasser langsam unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff zugesetzt. Der pH-Wert wird durch Zudosieren von 10 %iger NaOH bei 9,5 gehalten.

Der ausgefällte Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) scheidet sich in Form kleiner Kristalle quantitativ auf dem Glimmer ab und färbt ihn allmählich schwarz. Die Reaktionstemperatur von  $75^{\circ}\text{C}$  wird während der gesamten Fällung beibehalten. Man lässt das Pigment absitzen. Es wird dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Temperaturen unter  $250^{\circ}\text{C}$ , z. B.  $130^{\circ}\text{C}$ , getrocknet.

b) Das nach Beispiel 3 a) erhaltene schwarze Pigment wird durch einstündiges Glühen bei  $950^{\circ}\text{C}$  in ein rotbraunes Produkt übergeführt, welches lasierenden Charakter zeigt, aber keinen Perlglanzeffekt besitzt. Es enthält 41,7 %  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf Glimmer.

Beispiel 4

a) Analog Beispiel 1 werden 20,8 kg mit  $TiO_2$  beschichtete Glimmerschuppen (bestehend aus 72 % Kaliglimmer der Teilchengröße 10 - 40  $\mu$  und 28 %  $TiO_2$ , silberner Perlglanz) mit  $\alpha\text{-FeOOH}$  beschichtet. Auch in diesem Fall wird das ausgefällte Eisenoxidhydroxid in glatter Schicht auf den Pigmentteilchen niedergeschlagen. Dabei werden in rascher Folge die bekannten Interferenzfarben durchlaufen; die Pulverfarbe der Präparate hängt ebenfalls von den aufgefällten Mengen an  $\alpha\text{-FeOOH}$  ab.

Die Belegung kann bei jeder beliebigen Eisenoxidhydroxidmenge und demnach jeder beliebigen Interferenzfarbe abgebrochen werden. Man lässt das Pigment absitzen, filtriert, wäscht mit Wasser salzfrei und trocknet 2 Stunden bei etwa  $130^\circ C$ .

b) Das nach Beispiel 4 a) erhaltene Pigment wird 1 Stunde bei  $950^\circ C$  geglüht. Dabei verändert sich die Farbe und die  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Schicht geht in die korrespondierende  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht über.

Tabelle II gibt einen Überblick über den Zusammenhang von Eisenoxidhydroxidgehalt, Eisenoxidegehalt, Interferenzfarbe und Pulverfarbe.

Tabelle II

Verbrauch $FeSO_4$ - Lösung in 1	Pigment getrocknet			Pigment gebrannt		
	$\alpha\text{-FeOOH}$ %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe
25	10,9	silber bis gelb	beige- braun	9,35	silber bis gelb	beige- braun
50	18,6	gold- gelb	hell- braun	17,25	rotgold	orange- braun
75	25,6	rotgold	mittel- braun	23,6	tiefrot- gold	mittel- rotbraun
125	36,4	kupfer- rot	rot- braun	34,1	kupfer- rot	violett- rot

Beispiel 5

a) Analog Beispiel 2 werden 30 kg mit  $TiO_2$  beschichteter Glimmerschuppen (bestehend aus 50 % Kaliglimmer der Teilchengröße 10 - 40  $\mu$  und 50 %  $TiO_2$ , blauer Perlglanz) mit  $\gamma\text{-FeOOH}$  beschichtet. Auch in diesem Fall wird das ausgefällte Eisenoxidhydroxid quantitativ auf den Pigmentteilchen niedergeschlagen, wobei sich zunächst die Interferenzfarbe des Perlglanzpigmentes etwas verschiebt. Eine größere Menge von  $\gamma\text{-FeOOH}$  führt dann zu einer deutlichen Verringerung des Perlglanzes und schließlich zu einer Vertiefung des mit  $\gamma\text{-FeOOH}$  verbundenen, orangebraunen Farbtönes. Die Beschichtung kann bei jeder beliebigen Menge an  $\gamma\text{-FeOOH}$  abgebrochen und das Pigment wie bereits beschrieben aufgearbeitet werden.

Tabelle III gibt einen Überblick über den Zusammenhang zwischen aufgefällter Menge an  $\gamma\text{-FeOOH}$ , Interferenzfarbe und Pulverfarbe.

Tabelle III

Verbrauch $FeSO_4$ -Lösung in 1	$\gamma\text{-FeOOH}$ %	Interferenz- farbe	Pulverfarbe
25	7,36	himmelblau	rosabeige
50	13,7	blaugrün	mittelbraun (erdfarben)
75	19,3	bräunliches grün	mittelbraun (erdfarben)
100	24,2	olivgrün	braun
125	28,5	tiefolivgrün	schokoladenbraun

b) Das nach Beispiel 5 a) erhaltene braune Pigment mit einem Gehalt an  $\gamma\text{-FeOOH}$  von 28,5 % wird 1/2 Stunde auf 300° C erhitzt. Es entsteht ein Produkt mit kaffeebrauner Pulverfarbe und einem Gehalt von 26,5 % an dem zugehörigen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

c) Die nach Beispiel 5 a) und 5 b) erhaltenen Pigmente werden 1/2 Stunde bei 900° C geäugt. Den Zusammenhang Interferenzfarbe/pulverfarbe zeigt die folgende Tabelle:

Verbrauch FeSO <sub>4</sub> -Lösung in l	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Interferenzfarbe	Pulverfarbe
25	6,7	himmelblau	fleischfarben
50	13,0	grün	orangebraun
75	17,8	grün gelb	orangebraun
100	22,4	grün gold	tieforangebraun
125	26,5	rot gold	tieforangebraun

Beispiel 6

a) Analog Beispiel 4 werden 27,3 kg mit TiO<sub>2</sub> beschichteter Glimmerschuppen (bestehend aus 55 % Kaliglimmer der Teilchengröße 10 - 40  $\mu$  und 45 % TiO<sub>2</sub>, rote Interferenzfarbe) mit  $\alpha$ -FeOOH beschichtet. Der pH-Wert wird auf 6,2 eingestellt, die Reaktionstemperatur liegt bei 70° C. Das Pigment wird wie oben beschrieben aufgearbeitet.

b) Die nach Beispiel 6 a) hergestellten Pigmente werden 45 Minuten bei 900° C geglüht. Dabei geht die  $\alpha$ -FeOOH-Schicht in die zugehörige  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht über und die Interferenzfarben und die Pulverfarben ändern sich. Überblick über den Zusammenhang zwischen der Menge an aufgefälltem  $\alpha$ -FeOOH, an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Pulverfarbe und der Interferenzfarbe gibt Tabelle IV:

Tabelle IV

Verbrauch FeSO <sub>4</sub> - Lösung in l	$\alpha$ -FeOOH %	Pigment getrocknet			Pigment geglüht		
		Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	
25	8,0	rot	ocker	7,3	rosarot	ockergelb	
50	14,9	flieder- farben	flieder- rot	13,7	hellvio- lettrot	fleisch- farben	
75	20,8	blau- grün	violett- rot	19,2	blau	rötlich- braun	
100	25,9	gelb- grün	dunkel- braun	24,1	blaugrün	braun	
125	30,4	grün- gold	mittel- braun	28,4	gelbgrün	kaffee- braun	

Beispiel 7

a) Analog Beispiel 3 werden 22,5 kg mit  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  beschichtete Glimmerschuppen (bestehend aus 72 % Kaliglimmer der Teilchengröße 10 - 40  $\mu$ , 26 %  $TiO_2$  und 2 %  $ZrO_2$ , silberner Perlglanz) mit  $Fe_3O_4$  beschichtet. Auch in diesem Fall wird der ausgefällte Magnetit quantitativ auf den Pigmentteilchen niedergeschlagen. Die Interferenzfarbe des Perlglanzpigmentes verändert sich nicht, das Pigment erhält jedoch einen metallischen Charakter. Bei Beschichtung mit größeren Magnetit-Mengen wird das Pigment schwarz und verliert seinen Glanzcharakter völlig. Die Belegung kann bei jeder beliebigen Eisenoxidmenge abgebrochen werden. Das Pigment wird wie bereits beschrieben aufgearbeitet und bei etwa  $100^\circ C$  2 Stunden getrocknet.

b) Die nach Beispiel 7 a) hergestellten Pigmente werden bei  $900^\circ C$  geglüht. Dabei geht die  $Fe_3O_4$ -Schicht in die zugehörige  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ -Schicht über und die Pulverfarbe des Pigmentes ändert sich. Tabelle V gibt einen Überblick über den Zusammenhang an Eisenoxidmenge, Interferenzfarbe und Pulverfarbe.

Tabelle V

Verbrauch $FeSO_4$ - Lösung in 1	Pigment getrocknet			Pigment gebrüht		
	$Fe_3O_4$ %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe	$\alpha\text{-}Fe_2O_3$ %	Inter- ferenz- farbe	Pulver- farbe
12,5	4,8	silber	helles mausgrau	4,9	silber	beige
25	9,1	silber	mittleres mausgrau	9,3	silber	mittleres beige
37,5	13,1	silber	mittleres mausgrau	13,5	silber	dunkles beige
50	16,7	silber	dunkles mausgrau	17,3	silber	fleisch- farben
75	23,1	silber	grau- schwarz	23,6	silber	helles ziegelrot
125	33,4	silber	schwarz	34,1	silber	ziegelrot

Beispiel 8

a) 15 kg Kaliglimmer mit einem Durchmesser von etwa 10 - 40  $\mu$  und einer mittleren Dicke von etwa  $0,5 \mu$  (spezifische Oberfläche etwa  $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) werden in 600 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren auf  $65^\circ \text{C}$  erhitzt und durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird ein pH-Wert von 5,7 eingestellt. Dann werden 175 l einer Lösung von 90 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  und 900 ml Schwefelsäure in 300 ml Wasser langsam zudosiert, wobei gleichzeitig unter Rühren Luft eingeleitet wird. Der pH-Wert wird durch  $\text{NH}_3$  konstant bei 5,7 gehalten. Auch die Temperatur wird beibehalten. Nach der Belegung zeigt das Präparat eine orangerote Interferenzfarbe und enthält neben 47,3 % Glimmer 52,7 %  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Die Suspension wird bei  $65^\circ \text{C}$  noch 1/2 Stunde lang gerührt. Dann wird durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  der pH-Wert auf 8,0 erhöht und eine Lösung von 4,74 kg  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 50 l Wasser wird langsam zudosiert, wobei der pH-Wert durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  bei 8,0 konstant gehalten wird. Die Temperatur wird auf  $65^\circ \text{C}$  eingestellt. Das ausgefällte Aluminiumhydroxid lagert sich quantitativ auf dem Pigment ab, wobei sich das Aussehen des Präparates nur unwesentlich verändert. Dann wird noch etwa 1 Stunde lang bei  $65^\circ \text{C}$  gerührt und hierauf das Pigment absitzen gelassen. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 1 Stunde bei  $130^\circ \text{C}$  getrocknet. Es zeigt bei roter Pulverfarbe eine orangerote Interferenzfarbe und enthält 45,8 % Glimmer, 51,1 %  $\alpha\text{-FeOOH}$  und 3,1 % Aluminiumoxidhydrat (als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

b) Das nach Beispiel 8 a) erhaltene Pigment wird bei  $850^\circ \text{C}$  40 Minuten lang geäglüht, wobei ein Pigment erhalten wird, das bei violettroter Pulverfarbe eine rote Interferenzfarbe zeigt und neben 48,2 % Glimmer 48,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 3,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.

Verwendung der Pigmente1. Lidschattenstift mit Farbperlglanz

Pigment nach Beispiel 1 b) (56,4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10 %
Ricinusöl	15 %
Parfüm	0,5 %
Wachs/Öl-Grundmasse	74,5 %

## Zusammensetzung der Wachs/Öl-Grundmasse:

Bienenwachs	12,5 %
Carnaubawachs	6,2 %
Hartparaffin	6,2 %
Cetylalkohol	3,7 %
Vaseline weiß	2,5 %
Wollwachs	2,5 %
Paraffin	1,2 %
Isopropylmyristat	10,0 %
Ricinusöl	55,05 %
p-Hydroxibenzoësäurepropylester	0,1 %
Antioxidans	0,05 %

2. Lidschatten-Puder kompakt mit Farbperlglanz

Pigment nach Beispiel 1 b) (36,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	50 %
Talkum	29,5 %
Kaolin	3 %
Calciumstearat	5 %
Maisstärke	3 %
Isopropyllanolat	6 %
Isopropylmyristat	3 %
Parfüm	0,5 %

3. Lidschatten und Lidstrich, flüssig

Pigment nach Beispiel 6 b) (24,1 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12 %
1,2-Propylenglykol	20 %
Magnesium-Aluminiumsilikat	2,5 %
Wasser	65,6 %

4. Lippenstift mit Farbperlglanz

Pigment nach Beispiel 1 b) (36,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	15 %
Ricinusöl	14 %
Parfüm	0,5 %
Wachs/Öl-Grundmasse	70,5 %

## Zusammensetzung der Wachs/Öl-Grundmasse:

Bienenwachs	13,7 %
Carnaubawachs	7,5 %
Hartparaffin	7,5 %
Cetylalkohol	2,5 %
Candelillawachs	3,7 %
Wollwachs	2,5 %
Paraffin	1,2 %
Isopropylmyristat	6,2 %
Ricinusöl	55,05 %
p-Hydroxibenzoësäurepropylester	0,1 %
Antioxidans	0,05 %

5. Lippenglanzcreme, fließend, zum Aufpinseln

Pigment nach Beispiel 4 b) (23,6 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12,5 %
Parfüm	0,5 %
Öl/Wachs-Grundmasse	87 %

## Zusammensetzung der Öl/Wachs-Grundmasse:

Ricinusöl	82 %
Wollwachs	15 %
Cetylalkohol	3 %

6. Make-up in Stiftform

Pigment nach Beispiel 7 b) (9,3 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20 %
Ricinusöl	6 %
Parfüm	1 %
Öl/Seife/Wachs-Grundmasse	73 %

## Zusammensetzung der Grundmasse:

Bienenwachs	21,5 %
Carnaubawachs	6 %
Vaseline, weiß	6 %
Ricinusöl	43,85 %
p-Hydroxibenzoësäurepropylester	0,1 %
Antioxidans	0,05 %
Calciumstearat/Paraffin dickflüssig (1+2)	16,5 %
Talkum	6,0 %.

7. Make-up-Pudercompact

Pigment nach Beispiel 4 a) (18,6 % α-FeOOH)	30 %
Talkum	52,5 %
Kaolin	3 %
Calciumstearat	5 %
Maisstärke	3 %
Isopropyllanolat	5 %
Isopropylmyristat	1 %
Parfüm	0,5 %

8. Make-up-Emulsion

Pigment nach Beispiel 4 b) (23,6 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10 %
Wollwachs	4 %
Vaseline, weiß	4 %
Isopropylmyristat	7 %
Titandioxid	6 %
Sorbitanmonostearat	5 %
Polyoxyäthylenmonostearat } als Propandiol-1,2 } Emulgatoren	5 %
	4 %

4-Hydroxibenzoësäuremethylester	0,2 %
Magnesiumsilikat, hochgereinigt	1 %
Wasser, entsalzt	53,5 %
Parfüm	0,3 %

9. Make-up-Fettgel

Pigment nach Beispiel 2 b)	2 %
Vaseline, weiß	58 %
Paraffin, flüssig	20 %
Triglycerid gesättigter Pflanzenfettsäuren C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	15 %
Isopropylmyristat	5 %
Parfüm	

10. Lichtschutz-Emulsion mit Make-up-Farbglanz

Pigment nach Beispiel 1 b)(56,4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7 %
Paraffin, flüssig	9 %
C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> -Fettsäuren-Triglycerid	5 %
Isopropylmyristat	3 %
Cetylalkohol	2,5 %
Sorbitanmonostearat ) als	1,8 %
Polyoxyäthylensorbitan- } Emul- monostearat } gatoren	2,7 %
Titandioxid	6 %
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfon- säure	2 %
Triäthanolamin	1 %
Sorbit, flüssig	3 %
Magnesiumsilikat, hochgereinigt	0,5 %
4-Hydroxibenzoësäuremethylester	0,2 %
Wasser, entsalzt	56,3 %
Parfüm	

11. Bräunungs-Emulsion mit Make-up-Farbglanz

Pigment nach Beispiel 5 b) (26,5 % γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7 %
Paraffin, flüssig	17 %
Isopropylmyristat	5 %
Hartparaffin	14

Bienenwachs		1,0 %
Sorbitansesquioleat	) Emul-	3,0 %
Polyoxyäthylensorbitantrideat	) gato-	3,0 %
	) ren	
Sorbitlösung 70 %		3,0 %
Propandiol-1,2		2,0 %
Magnesiumsulfat-7-hydrat		0,6 %
Dihydroxaceton		4,0 %
Phosphatpuffer		1,0 %
4-Hydroxibenzoësäuremethylester		0,2 %
Wasser, entsalzt		52,2 %

12. Perlglanz-Schaumbadkonzentrat

Pigment nach Beispiel 1 b) (50,2 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,2 %
Kieselsäure, feindispers	
1 + 9 mit Wasser angeteigt	10,0 %
Wasser, vollentsalzt	8,3 %
Citronensäure	1,0 %
Parfüm wasserlöslich	1,5 %
Natriumlauryläthersulfat	15,0 %
Ammoniumfettalkoholäthersulfat	60,0 %
Kokosfettsäurediäthanolamid	4,0 %

13. Hautpflege-Lotion mit Farbperlglanz

Pigment nach Beispiel 5 c) (26,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,1 %
Carboxyvinylpolymerisat	0,2 %
Wasser, entionisiert	70,4 %
Diisopropanolamin	0,2 %
Allantoin	0,1 %
Vitamine A, D <sub>3</sub> , E, wasserlöslich	1,0 %
1,2-Propylenglykol	3,0 %
Aethanol 95 Gew.-%	25,0 %
Parfüm, wasserlöslich	

14. Knopfplatte

Ein Pigment nach Beispiel 1 b) wird in der doppelten Menge einer Mischung aus gleichen Teilen n-Butylacetat, Äthylen-glycolmonoäthyläther und Dibutylphthalat angeteigt. Von der so erhaltenen Suspension werden 2,5 g mit 250 g eines ungesättigten Polyesterharzes vermischt und der Ansatz wird nach Zugabe von 1 ml einer 1 %igen Lösung von Kobaltoctoat und 6 ml eines 50 %igen Ketonperoxids in einer Schleuder-trommel zur Aushärtung gebracht. Man erhält nach der Aushärtung eine Polyesterplatte mit einem gleichmäßigen Perlglanzcharakter mit einem braunroten Glanz, aus der z. B. Knöpfe hergestellt werden können.

15. Pigmentierung von Thermoplasten

10 kg Polystyrol werden mit 50 g Dibutylphthalat versetzt und 15 Minuten intensiv gemischt. Nach Zugabe von 100 g des nach Beispiel 1 b) erhaltenen Pigments mit 50,2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird eine weitere halbe Stunde intensiv geschüttelt. Die erhaltene Mischung wird dann in einer Schneckenspritzgießmaschine bei etwa 200° C zu Stufenplättchen verspritzt, die sehr guten Perlglanz und eine ansprechende violette Farbe besitzen.

16. Pigmentierte Lacke

30 Teile Collodiumwolle (22 %ig in Butylacetat)

40 Teile langöliges Alkydharz auf Basis synthetischer Fettsäuren (75 %ig in Lackbenzin)

10 Teile Toluol

4 Teile Glykolsäurebutylester

2 Teile Cobalt-Sikkativ

werden zusammengegeben und gerührt. 2 Teile eines nach Beispiel 1 b) hergestellten Pigments werden mit 4 Teilen Butylacetat angefeuchtet und in den Ansatz gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wird der Lack auf grundierte Bleche gespritzt. Beim Trocknen entsteht ein glatter Film mit sehr gutem Perlglanz.

Patentansprüche

- ① Eisenhaltige Pigmente auf Basis von gegebenenfalls mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  bzw. deren Hydraten beschichteten Glimmerschuppen, dadurch gekennzeichnet, daß die eisenhaltigen Schichten jeweils einheitlich aus einem Eisen III-oxidhydroxid oder aus Magnetit bzw. den daraus nach dem Trocknen und/oder Glühen bei Temperaturen unterhalb von 1 100° C jeweils entstehenden  $Fe_2O_3$ -Modifikationen bestehen.
2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eisenhaltige Schicht aus  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - $FeOOH$  besteht.
3. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eisenhaltige Schicht einheitlich aus  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  besteht, das durch Glühen von  $\alpha$ - $FeOOH$  oder  $\gamma$ - $FeOOH$  oder Magnetit entstanden ist.
4. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eisenhaltige Schicht einheitlich aus  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  besteht, das durch Entwässern von  $\gamma$ - $FeOOH$  bei Temperaturen bis zu 400° C entstanden ist.
5. Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eisenhaltigen Schichten Dicken von 0,1 bis 500 nm besitzen.
6. Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenoxid- oder Eisenoxidhydroxid-Gehalt maximal 90 %, vorzugsweise bis zu 65 Gew.-% beträgt.
7. Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Deckschicht farbloser Metalloxide enthalten.

8. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 7 durch Aufbringen einer eisenhaltigen Schicht auf gegebenenfalls mit  $TiO_2$  und/oder  $ZrO_2$  bzw. deren Hydraten beschichtete Glimmerschuppen, gegebenenfalls Aufbringen einer Deckschicht aus farblosen Metalloxiden, Abtrennen der beschichteten Teilchen, Waschen, Trocknen und gegebenenfalls Glühen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Auffällung der eisenhaltigen Schicht zu einer wässerigen Suspension der gegebenenfalls beschichteten Glimmerschuppen bei konstanter Temperatur und konstantem pH-Wert eine wässerige Lösung eines Eisensalzes, vorzugsweise eines Eisen II-salzes, in Gegenwart eines Oxidationsmittels langsam zufließen läßt, wobei sich jeweils eine einheitliche, nur aus einer bestimmten Eisen III-oxidhydroxidmodifikation oder aus Magnetit bestehende Schicht in definierter Struktur auf den in Suspension befindlichen Schuppen niederschlägt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Eisenoxidhydroxidmodifikation  $\alpha$ - oder  $\beta$ - oder  $\gamma$ - $FeOOH$  niederschlägt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Eisen II-salz  $FeSO_4$  verwendet.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung einer einheitlichen Schicht aus  $\alpha$ - $FeOOH$  bei Temperaturen zwischen 25 und  $100^{\circ}C$  und einem pH-Wert zwischen 4 und 8 durchführt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung einer einheitlichen Schicht aus  $\gamma$ - $FeOOH$  bei Temperaturen zwischen 0 und  $50^{\circ}C$  und einem pH-Wert zwischen 6 und 9 durchführt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung einer einheitlichen Schicht aus Magnetit bei Temperaturen zwischen 50 und  $100^{\circ}C$  und einem pH-Wert  $> 7$ , vorzugsweise zwischen 8 und 11, durchführt.

34

14. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die erhaltenen Pigmente bei Temperaturen zwischen  
600 und 1 000° C. glüht.

409838/0936